

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-50126

(43) 公開日 平成9年(1997)2月18日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	片内整理番号	P I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/039	5 0 1		G 0 3 F 7/039	5 0 1
7/004	5 0 3		7/004	5 0 3

審査請求 未請求 請求項の数27 O L (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願平7-202343

(22) 出願日 平成7年(1995)8月8日

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号

(72) 発明者 小太刀 明子

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
富士通株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外2名)

(54) 【発明の名称】 レジスト組成物及びレジストパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 水を現像液として所望パターンの現像が可能な新しいタイプのレジスト組成物を提供し、併せてこの新しいレジスト組成物を用いてレジストパターンを形成する方法を提供する。

【解決手段】 このレジスト組成物は、主剤樹脂と光酸発生剤とを含み、主剤樹脂を構成している重合体が水酸基を保護された繰り返し単位を含んでいることを特徴とする。この繰り返し単位は、水酸基を保護されたグルコフラノースに由来する置換基を持つ単位でよく、あるいは水酸基を保護されたビニルアルコールに由来する単位でよい。

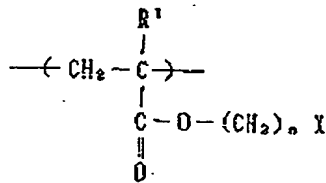
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 主剤樹脂と光酸発生剤とを含み、主剤樹脂を構成している重合体が水酸基を保護された繰り返し単位を含んでいることを特徴とするレジスト組成物。

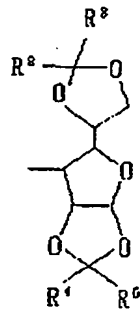
【請求項2】 前記水酸基を保護された繰り返し単位が下式で表されるものであることを特徴とする、請求項1記載のレジスト組成物。

【化1】

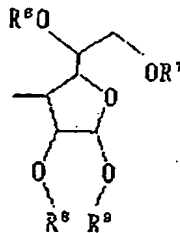


(この式中の R^1 は、水素、炭素数1～6のアルキル基、ハロゲン、又はハロゲン化アルキル基であり、Xは、下記の式で示される、水酸基を保護したグルコフコースから誘導された基

【化2】

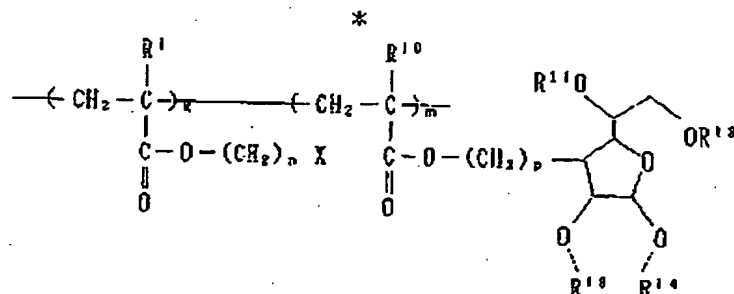


又は



20

30



(この式の R^1 とXは先に定義されているとおりであり、 R^{10} は R^1 と同じ定義であり、 R^{10} と R^1 は同一で

あっても異なってもよく、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$ は炭素数が1～6であって且つ少なくとも1個のケイ素原子を含む基

50

2

* (この式の $\text{R}^2 \sim \text{R}^3$ は、炭素数1～6のアルキル基又はハロゲン化アルキル基であって、これらは全て同一であっても異なってもよく、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^7$ は酸により脱離する基であって、全て同一であっても異なってもよい)であり、nは0又は1以上の整数である)

【請求項3】 前記重合体が単独重合体であることを特徴とする、請求項2記載のレジスト組成物。

【請求項4】 前記重合体が共重合体であることを特徴とする、請求項2記載のレジスト組成物。

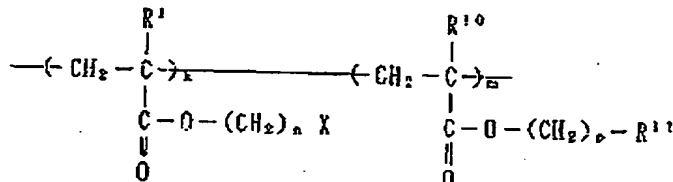
10 【請求項5】 前記共重合体が下式で示される構造を有することを特徴とする、請求項4記載のレジスト組成物。

【化3】

3

であり、k及びmは正の整数であり、nは先に定義されているとおりであり、そしてpは0又は1以上の整数である)

【請求項6】 $R^{11} \sim R^{14}$ が置換シリル基であることを特徴とする、請求項5記載のレジスト組成物。 *



(この式の R^1 とXは先に定義されているとおりであり、 R^{10} は R^1 と同じ定義であり、 R^{10} と R^1 は同一であっても異なってもよく、 R^{11} は炭素数が1~6であって且つ少なくとも1個のケイ素原子を含む基であり、k及びmは正の整数であり、nは先に定義されているとおりであり、そしてpは0又は1以上の整数である) ※

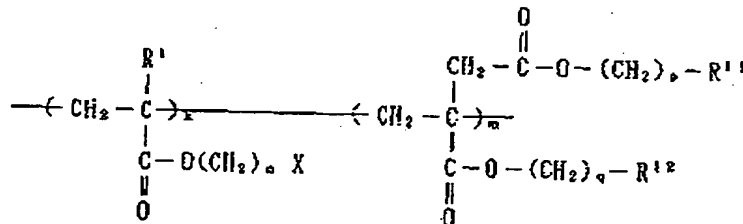
*【請求項7】 前記共重合体が下式で示される構造を有することを特徴とする、請求項4記載のレジスト組成物。

【化4】

※る)

【請求項8】 前記共重合体が下式で示される構造を有することを特徴とする、請求項4記載のレジスト組成物。

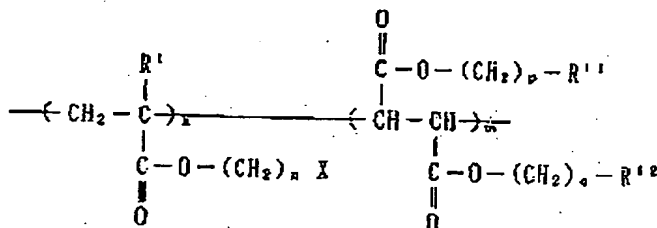
【化5】



(この式の R^1 とXは先に定義されているとおりであり、 R^{11} と R^{12} は炭素数が1~6であって且つ少なくとも1個のケイ素原子を含む基であり、k及びmは正の整数であり、nは先に定義されているとおりであり、そしてp及びqは0又は1以上の整数である) ★30

★【請求項9】 前記共重合体が下式で示される構造を有することを特徴とする、請求項4記載のレジスト組成物。

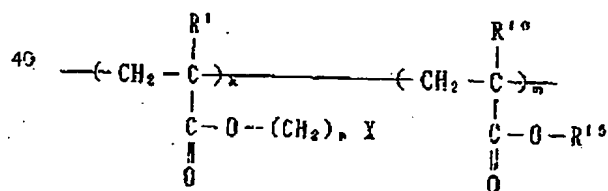
【化6】



(この式の R^1 とXは先に定義されているとおりであり、 R^{11} と R^{12} は炭素数が1~6であって且つ少なくとも1個のケイ素原子を含む基であり、k及びmは正の整数であり、nは先に定義されているとおりであり、そしてpは0又は1以上の整数である)

【請求項10】 前記共重合体が下式で示される構造を有することを特徴とする、請求項4記載のレジスト組成物。

【化7】

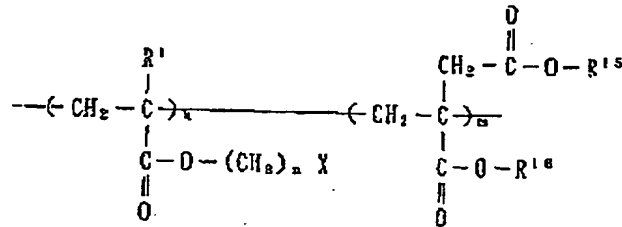


(この式の R^1 とXは先に定義されているとおりであり、 R^{13} は脂環族炭化水素又はその誘導体から得られた置換基であり、k及びmは正の整数であり、nは先に定義されているとおりである)

【請求項11】 前記共重合体が下式で示される構造を有することを特徴とする、請求項4記載のレジスト組成物。

物。

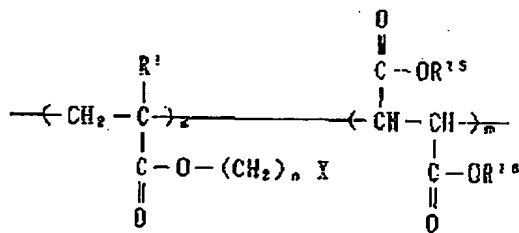
* * 【化8】



(この式の R^1 と X は先に定義されているとおりであり、 R^{15} と R^{16} は脂環族炭化水素又はその誘導体から得られた置換基であって、これらは同一であっても異なってもよく、 k 及び m は正の整数であり、 n は先に定義されているとおりである)

【請求項12】 前記共重合体が下式で示される構造を有することを特徴とする、請求項4記載のレジスト組成物。

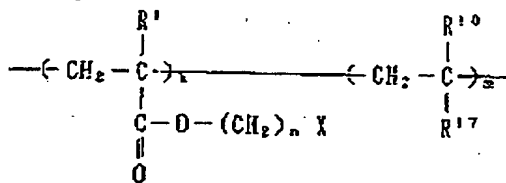
【化9】



(この式の R^1 と X は先に定義されているとおりであり、 R^{15} と R^{16} は脂環族炭化水素又はその誘導体から得られた置換基であって、これらは同一であっても異なってもよく、 k 及び m は正の整数であり、 n は先に定義されているとおりである)

【請求項13】 前記共重合体が下式で示される構造を有することを特徴とする、請求項4記載のレジスト組成物。

【化10】

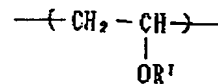


(この式の R^1 と X は先に定義されているとおりであり、 R^{10} は R^1 と同じ定義であり、 R^{10} と R^{17} は同一であっても異なってもよく、 R^{17} は芳香族炭化水素又はその誘導体から得られた置換基であり、 k 及び m は正の整数であり、 n は先に定義されているとおりである)

【請求項14】 前記主剤樹脂を構成している重合体が、繰返し単位の一つとして、次式

【化11】

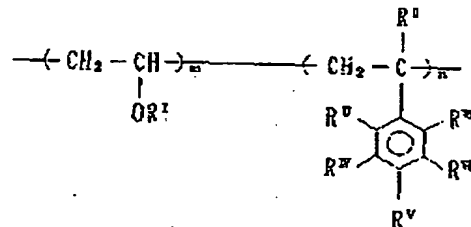
10



(この式の R^1 は酸により脱離する基である)で表される、水酸基を保護したビニルアルコールから誘導された繰返し単位を含む共重合体であることを特徴とする、請求項1記載のレジスト組成物。

【請求項15】 前記共重合体が下式で示される構造を有することを特徴とする、請求項14記載のレジスト組成物。

20 【化12】

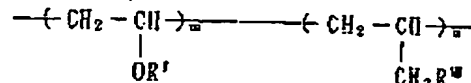


30

(この式の R^1 は先に定義されたとおりであり、 R^0 は、水素、炭素数1~12のアルキル基、ハロゲン、又はハロゲン化アルキル基であり、 R^{11} ~ R^{13} は水素、炭素数1~12のアルキル基、ハロゲン、ハロゲン化アルキル基、又は炭素数が1~9であって且つケイ素を含む基であり、 m 、 n は正の整数である)

【請求項16】 前記共重合体が下式で示される構造を有することを特徴とする、請求項14記載のレジスト組成物。

【化13】

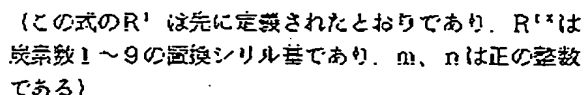


40

(この式の R^1 は先に定義されたとおりであり、 R^{11} は炭素数が1~9であり且つ少なくとも1個のケイ素原子を含む基であり、 m 、 n は正の整数である)

【請求項17】 前記共重合体が下式で示される構造を有することを特徴とする、請求項14記載のレジスト組成物。

【化14】

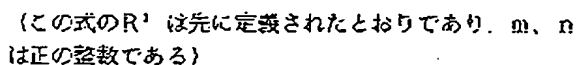


【化15】



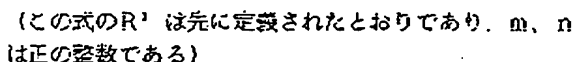
【請求項 19】 前記共重合体が下式で示される構造を有することを特徴とする、請求項 14 記載のレジスト組成物。

【化16】



【請求項20】 前記共重合体が下式で示される構造を有することを特徴とする、請求項14記載のレジスト組成物。

【化 1 7】



【請求項21】 前記R¹がトリメチルシリル基である、請求項19又は20記載のレジスト組成物。

【請求項 22】 請求項 1 から 22 までのいずれか一つ 40
に記載のレジスト組成物の溶液を被処理基板上に塗布
し、形成したレジスト膜のプリベーク後、当該レジスト
膜を放射線に選択的に露光して所望パターンの潜像を形
成し、次いでこのレジスト膜を露光後ベークし、そして
上記の潜像を現像することを含む、レジストパターン形
成方法。

【請求項 23】 水を現像液として使用して前記現像を行うことを特徴とする、請求項 22 記載の方法。

とする、請求項22記載の方法。

【請求項 25】 水性アルカリ溶液を現像液として使用して前記現像を行うことを特徴とする、請求項 22 記載の方法。

【請求項 26】 水性アルカリ溶液に炭素数 1~5 のアルコールを混合したものを現像液として使用して前記現像を行うことを特徴とする、請求項 22 記載の方法。

【請求項 27】 前記レジスト組成物の主剤樹脂がケイ素原子を含む置換基を有しており、そしてこの置換基が当該ケイ素原子を介して酸素と結合していて、前記現像を酸素プラズマを用いて気相で行うことを特徴とする、請求項 2 から 26 までのいずれか一つに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、レジスト組成物及びこれを用いてレジストパターンを形成する方法に関する。更に詳しく言えば、本発明は、半導体装置の製造において特に超微細加工に用いられるレジスト組成物であって、水で現像することが可能な新しい化学増幅型レジスト組成物と、これを使用してレジストパターンを形成する方法とに関する。

[0002]

【従来の技術】近年、半導体集積回路は集積化が進んで大規模集積回路（LSI）や超大規模集積回路（VLSI）が実用化されており、また、これとともに、集積回路の最少パターンはサブミクロン領域に及び、今後更に微細化する傾向にある。微細パターンの形成には、薄膜を形成した被処理基板上をレジストで被覆し、選択露光を行って所望パターンの潜像を形成した後に、現像してレジストパターンを作り、これをマスクとしてドライエッチングを行い、その後レジストを除去することにより所望のパターンを得るリソグラフィ技術の使用が必須である。

【0003】このリソグラフィ技術において使用される露光光源としてg線(波長436nm)、i線(波長365nm)の紫外線光が使用されているが、パターンの微細化に伴い、より波長の短い遠紫外線光、真空紫外線光、電子線(EB)、X線などが光源として使用されるようになってきている。特に最近では、エキシマレーザー(波長248nmのKrFレーザー、波長193nmのArFレーザー)が露光光源として注目されており、超微細パターンの形成に有効であると期待されている。なお、この明細書では、「放射線」なる語を用いた場合、これらの諸々の光源からの光、すなわち、紫外線、遠紫外線、真空紫外線、電子線、X線、各種レーザー光等を意味するものである。

【0004】特に緻細なパターンの形成において有効であるとして最近脚光を浴びているレジスト材料に、化学増幅型レジスト材料がある。化学増幅型レジスト材料は、保護されたアルカリ可溶性基を有する主剤樹脂と、

放射線露光により酸を発生する酸発生剤とを含み、そして露光によって酸発生剤から生じた酸のために主剤樹脂のアルカリ可溶性基の保護基が脱離し、露光領域の主剤樹脂がアルカリに可溶となる。従って化学増幅型レジストでは、露光パターンの現像のためにアルカリ性溶液、一般には有機アルカリ水溶液が使用されている。

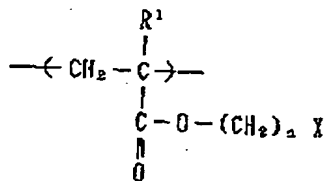
【0005】化学増幅型レジスト以外に、半導体装置の製造においては化学増幅型レジスト材料が使用されるようになる以前からこのほかの様々なレジスト材料が用いられてきた。化学増幅型レジスト以外の従来のレジスト材料は、露光領域と未露光領域の樹脂の有機溶剤への溶解度の差を利用して、ポジ型レジストの場合には露光領域の樹脂、ネガ型レジストの場合には未露光領域の樹脂を、それぞれ溶剤に溶解させることで、所望パターンの現像を行っていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】近年、あらゆる産業分野において作業環境に対する安全化が求められている。半導体装置製造の分野でも、様々な化学薬品が用いられているが、使用する有害薬品の使用を少しでも少なくすることが望まれている。

【0007】上述のように、半導体装置製造の分野ではレジストパターンの現像のために従来から有機溶剤や有機アルカリ水溶液のように有害な薬品が使用されており、これらを使用することなくレジストパターンの形成を可能にすることは、安全管理上極めて有益なことである。

*



【0013】この式中の R^1 は、水素、炭素数1~6のアルキル基、ハロゲン、又はハロゲン化アルキル基であり、Xは、下記の式で示される、水酸基を保護したグル

*【0008】そこで、本発明は、有機溶剤あるいは有機アルカリ水溶液のような有害薬品を使用することなく、水を現像液として使用して所望パターンの現像が可能な新しいレジスト組成物を提供することを目的とする。本発明のもう一つの目的は、この新しいレジスト組成物を利用してレジストパターンを形成する方法を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明のレジスト組成物は、基本的に化学増幅型レジスト組成物であり、従って主剤樹脂と光酸発生剤を必須成分としている。放射線露光後に、これまでの化学増幅型レジストは主剤樹脂がアルカリ可溶性となることから、有機アルカリ水溶液で現像を行っていたのと対照的に、本発明のレジスト組成物では主剤樹脂が水溶性になるので、水での現像が可能になる。

【0010】このように放射線露光後に水溶性になる本発明のレジスト組成物は、主剤樹脂と光酸発生剤を含む組成物であって、主剤樹脂を構成している重合体が水酸基を保護された繰り返し単位を含むことを特徴としている。

【0011】第一の側面において、本発明のレジスト組成物の主剤樹脂は、次式で表される繰返し単位を有するものである。

【0012】

【化18】

(1)

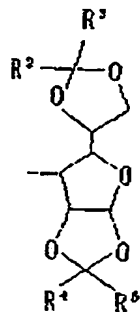
コフラノースから誘導された基であり、

【0014】

【化19】

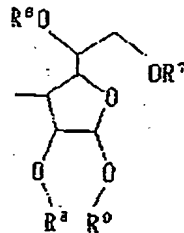
11

12



(2)

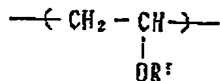
又は



(3)

【0015】そしてnは0又は1以上の整数であって、好ましくは0～3である。また、上記の式(2)又は(3)におけるR¹～R⁵は、炭素数1～6のアルキル基又はハロゲン化アルキル基であって、これらは全て同一であっても異なってもよく、R⁶～R⁹は酸により脱離する基であって、全て同一であっても異なってもよい。

【0016】上記の式(1)で表される繰返し単位を有*



(4)

【0019】(この式のR¹は酸により脱離する基である)で表される、水酸基を保護したビニルアルコールから誘導された繰返し単位を含む共重合体である。

【0020】上記の式(4)で表されるビニルアルコールエーテル繰返し単位とともに本発明のレジスト材料の主剤樹脂を構成することができる別の繰返し単位は、こ*

*する樹脂は、式(1)の繰返し単位の単独重合体であってもよく、この繰返し単位と別の繰返し単位とを含む共重合体であってもよい。

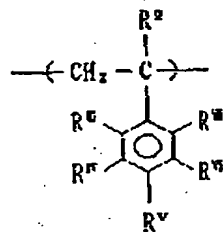
【0017】もう一つの側面において、本発明のレジスト組成物の主剤樹脂は、繰返し単位の一つとして、次式【0018】

【化20】

※の式(4)の繰返し単位と共重合体を作ることが可能などのような単位であっても差し支えない。そのような繰返し単位の例をいくつか挙げれば、下式で表される、スチレン又はその誘導体由来のもの：

【0021】

【化21】



(5)

【0022】(この式のR¹⁰は、水素、炭素数1～12のアルキル基、ハロゲン、又はハロゲン化アルキル基であり、R¹¹～R¹⁴は水素、炭素数1～12のアルキル基、ハロゲン、ハロゲン化アルキル基、又は炭素数が1～9であって且つケイ素を含む基である)、あるいは

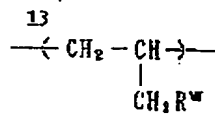
下式で表される、炭素数が1～9であって且つ少なくとも1個のケイ素原子を含む基を有するもの、

【0023】

【化22】

(8)

特開平9-50126



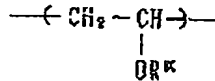
(6)

【0024】(この式の R^{W} は炭素数が1~9であり、且つ少なくとも1個のケイ素原子を含む基である)、あるいは次式で表される、ビニル基と置換シリル基とのエ*

*ーテルから誘導された繰返し単位、

【0025】

【化23】



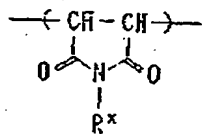
(7)

【0026】(この式の R^{K} は炭素数1~9の置換シリル基である)、あるいは次式で示される、マレイミド又はその誘導体から得られたもの、

10* 【0027】

【化24】

※



(8)

【0028】(この式の R^{X} は、水素、 R^{I} 、 R^{W} 又は R^{K} である)等である。

★像液で上記の潜像を現像することを含む方法である。

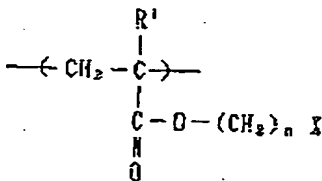
【0030】

【0029】本発明のレジストパターン形成方法は、本発明のレジスト組成物の溶液を被処理基板上に塗布し、形成したレジスト膜をプリベーク後、このレジスト膜を放射線に選択的に露光して所定のパターンの潜像を形成し、次いでこのレジスト膜を露光後ベークしてから、現★

29 【発明の実施の形態】前述のように、一つの側面において、本発明のレジスト組成物の主剤樹脂は、次式(1)で表される繰返し単位を有する。

【0031】

【化25】



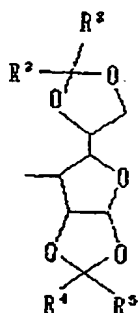
(1)

【0032】この式中の R^{I} は、水素、炭素数1~6のアルキル基、ハロゲン、又はハロゲン化アルキル基であり、Xは、下記の式(2)又は(3)で表される、水酸基を保護したグルコフラノースから誘導された基であ

り、

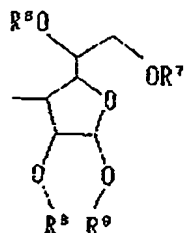
【0033】

【化26】



(2)

又は



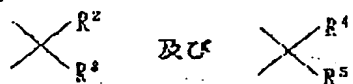
(3)

【0034】そしてnは0又は1以上の整数であって、好ましくは0～3である。また、上記の式におけるR⁴～R⁹は、炭素数1～6のアルキル基又はハロゲン化アルキル基であって、これらは全て同一であっても異なってもよく、R⁶～R⁹は酸により脱離する基であって、全て同一であっても異なってもよい。

【0035】式(2)においては、グルコフラノースから誘導された基の水酸基を保護する基は、下式で示される。

【0036】

【化27】

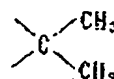


【0037】これらの式で示される酸で脱離可能な基の

代表的な例は、次式で表されるイソプロピリデン基であるが、これに限定されるものではない。

【0038】

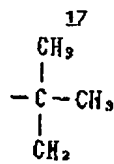
【化28】



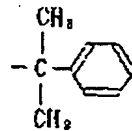
【0039】式(3)におけるR⁶～R⁹で表される酸により脱離する基の例は、t-ブチル基、t-アミル基、α, α-ジメチルベンジル基、トリメチルシリル基、テトラヒドロピラニル基等であるが、酸により脱離する基はこれらに限定されるものではない。ここに例示した酸で脱離する基は、それぞれ下記の式で示される。

【0040】

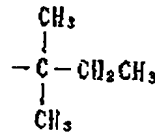
【化29】



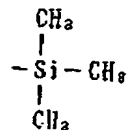
t-ブチル基

 α 、 α -ジメチルベンジル基

テトラヒドロピラニル基



t-アミル基

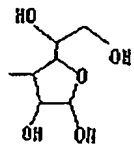


トリメチルシリル基

【0041】式(2)又は(3)で表される、酸で脱離する基で保護されたグルコフラノースより誘導された基は、露光によってレジスト組成物中の酸発生剤から発生した酸の作用を受けると、上述の酸で脱離する基が脱離して水酸基が結合し、どちらも下式(9)で示される多価アルコールのグルコフラノースから誘導された基となる。

【0042】

【化30】



(9)

【0043】このように、式(1)で示される繰返し単位(アクリレート単位)を含む樹脂は、露光領域でこの単位のエステル基(上記式(2)又は式(3)で表されるもの)が式(9)で示される多価アルコールのグルコフラノースから誘導された基となることから、露光領域の樹脂が水に可溶となる。従って、式(1)で表される繰返し単位を含む樹脂を主剤とする本発明のレジスト組成物は、露光後に水で現像することが可能になる。

【0044】式(1)で表される繰返し単位を有する樹脂は、この繰返し単位の単独重合体であってもよく、この繰返し単位と別の繰返し単位とを含む共重合体であってもよい。単独重合体の場合には、そのレジスト組成物

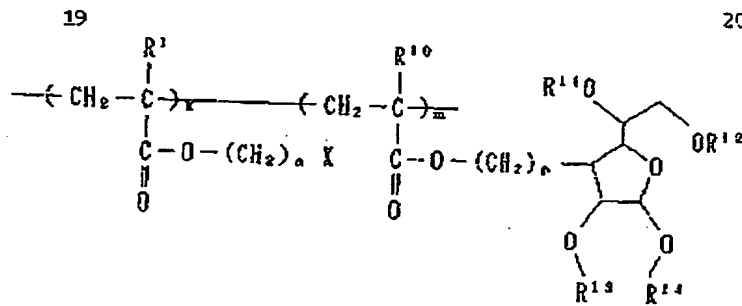
から形成したレジスト膜のエッチング耐性が乏しいため、パターンニングを目的としてその後のエッチングを目的としない用途及び高いエッチング耐性を必要としない工程のエッチングに対して有効である。

【0045】式(1)で表される繰返し単位のほかに、樹脂のエッチング耐性を向上させるのに有効な別の繰返し単位を有する共重合体の樹脂を採用すれば、本発明のレジスト組成物はエッチング作業を伴う処理のために使用することができる。そのために、本発明のレジスト組成物の主剤樹脂は、少なくとも1個のケイ素原子を含む基をエステル部に有するアクリル酸エステル、イタコン酸エステル又はフマル酸エステルから得られた繰返し単位を、式(1)で表される繰返し単位とは別の繰返し単位として含むことができる。このようにケイ素原子を少なくとも一つ有する基を含有している繰返し単位を含む樹脂を使用すれば、本発明のレジスト組成物は酸素プラズマ耐性となるので、2層レジスト法における上層レジストとして極めて有用なものになる。

【0046】式(1)で表される第一の繰返し単位のほかに、エステル部にケイ素原子を少なくとも1個有する基を持つ第二の繰返し単位を含む共重合体は、例えば下式で表されるように、第二の繰返し単位のエステル部にグルコフラノースより誘導された基を有することもできる。

【0047】

【化31】



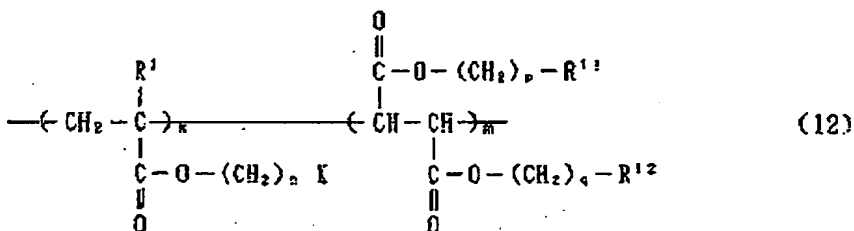
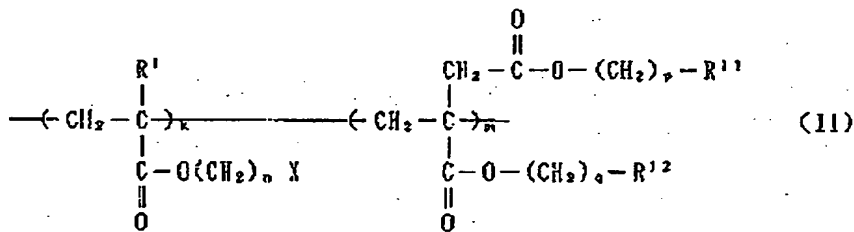
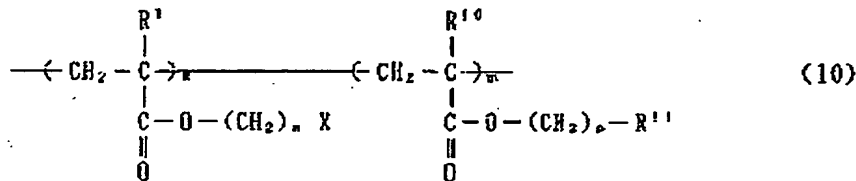
【0048】この式の R^{10} は R^1 と同じ定義であり、 R^{10} と R^1 は同一であっても異なってもよく、 R^{11} ～ R^{14} は炭素数が1～6であって且つ少なくとも1個のケイ素原子を含む基であり、 k 及び m は正の整数であり、 n は先に定義されているとおりであり、そして p は0又は1以上の整数であって、好ましくは0～3である。

【0049】この場合において、 R^{11} ～ R^{14} で示される基が、置換シリル基（例えばトリメチルシリル基）のように、ケイ素原子を介してグルコフラノース誘導基の酸素（O）と結合している場合には、露光後にこれらの R^{11} ～ R^{14} 基が脱離するため、露光領域のレジストは酸素プラズマ耐性を失うのに対し、未露光領域のレジストはなお酸素プラズマ耐性のままとなる。従って、この場合には、酸素プラズマでのレジスト膜のドライエッチングが可能になる。

10* 換シリル基（トリメチルシリル基）のように、ケイ素原子を介してグルコフラノース誘導基の酸素（O）と結合している場合には、露光後にこれらの R^{11} ～ R^{14} 基が脱離するため、露光領域のレジストは酸素プラズマ耐性を失うのに対し、未露光領域のレジストはなお酸素プラズマ耐性のままとなる。従って、この場合には、酸素プラズマでのレジスト膜のドライエッチングが可能になる。

【0051】式（1）で表される第一の繰返し単位のほか、エステル部にケイ素原子を少なくとも1個有する基を持つアクリル酸エステル、イタコン酸エステル又はフマル酸エステルから得られた単位を第二の繰返し単位として含むこのほかの樹脂は、下式（10）～（12）で表される。

【0052】
【化32】



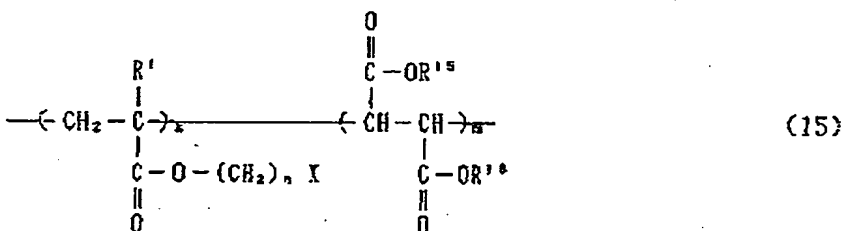
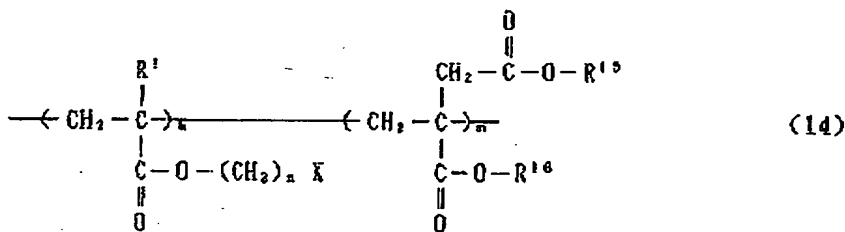
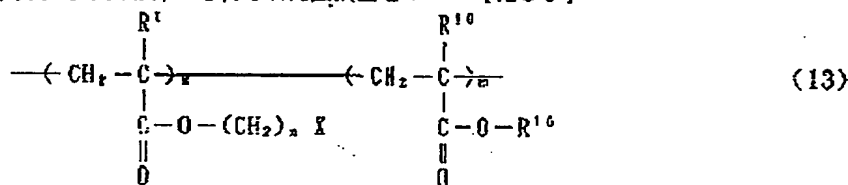
【0053】この式の R^{10} は R^1 と同じ定義であり、 R^{10} と R^1 は同一であっても異なってもよく、 R^{11} は先に定義されているとおり、 k 及び m は正の整数、 n 及

び p は先に定義されているとおり、そして q は0又は1以上の整数であり、好ましくは0～3である。

【0054】これらの式の構造を有する樹脂を含む場合

にも、第二の繰返し単位にケイ素が含まれているため、本発明のレジスト組成物はやはり酸素プラズマ耐性を具備し、そのため2層レジスト法の上層レジストとして有利に使用することができる。

【0055】式(1)で表される第一の繰返し単位のはかに、樹脂のエッチング耐性を向上させるのに有効な第二の繰返し単位を有する共重合体の樹脂は、エステル部に脂環族炭化水素及びその誘導体から得られた置換基を*



【0057】これらの式の R^1 及び R^{10} は先に定義されたとおりであり、 R^{11} と R^{10} は脂環族炭化水素又はその誘導体から得られた置換基であって、 R^{11} と R^{10} の両方が存在する場合それらは同一であっても異なってもよく、 k 、 m 、 n は先に定義された意味を有する。 R^{11} 及び R^{10} で示される基は、例えば、アダマンタンもしくはその誘導体、ノルボルナンもしくはその誘導体、シクロヘキサンもしくはその誘導体、パーヒドロアントラセンもしくはその誘導体、パーヒドロナフタレンもしくはその誘導体、トリシクロ[5.2.1.0^{1,6}]デカンもしくはその誘導体、ビシクロヘキサンもしくはその誘導体、スピロ[4.4]ノナンもしくはその誘導体、スピロ[4.5]デカンもしくはその誘導体、トリシクロペンタジエンもしくはその誘導体、又はフローレンもしくはその誘導体等を骨格とするものでよい。これらの樹脂はいずれも脂環族置換基を含むため、優れたエッチング耐性を備えており、従って単層レジストとして用いるのに好適である。

【0058】更に、本発明のグルコフラノースから誘導

*持つ単位を当該第二の繰返し単位として含むこともできる。この第二の繰返し単位を含む樹脂の例を挙げると、式(1)で表される第一の繰返し単位のはかに下記の式(13)~(15)で表されるアクリル酸エステル、イタコン酸エステル又はフマル酸エステルから得られた繰返し単位を含むものである。

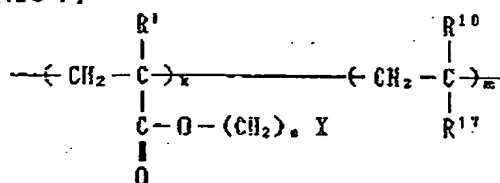
【0056】

【化33】

された基を分子中に有する樹脂は、別の繰返し単位として芳香族炭化水素及びその誘導体から得られた基をエステル部に持つアクリル酸エステル単位を含むことができる。このような樹脂は、下記の式で表される。

【0059】

【化34】



【0060】この式の R^1 と R^{10} は先に定義されたとおりであり、 R^{11} は芳香族炭化水素又はその誘導体から得られた基を表し、 k 、 m 、 n は先に定義された意味を有する。 R^{11} で表される芳香族炭化水素及びその誘導体から得られた基の例は、ベンゼンもしくはその誘導体、ナフタレンもしくはその誘導体、アントラセンもしくはその誘導体を骨格とする基である。これらの樹脂も、芳香

族基を含むため、エッチング耐性に優れ、従って単層レジストとして使用するのに好適である。

【0061】以上説明した、グルコフラノースから誘導された基を分子中に有する樹脂の重量平均分子量は、10万を超えると酸により脱離が起こっても水溶性にならない場合があるので、10万以下であるのが好ましい。重量平均分子量の好ましい範囲は、2,000~30,000である。また、グルコフラノースから誘導された基を分子中に有する樹脂が共重合体である場合、その共重合体におけるグルコフラノース誘導基を含む式(1) 10

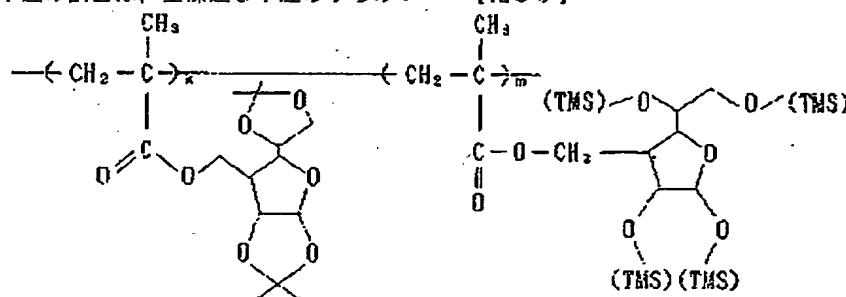
で表される繰返し単位の割合は、全繰返し単位のうちの*

*20モル%以上を占めることができる。この割合が20モル%未満では酸により脱離する基が脱離しても水溶性にならないことがある。

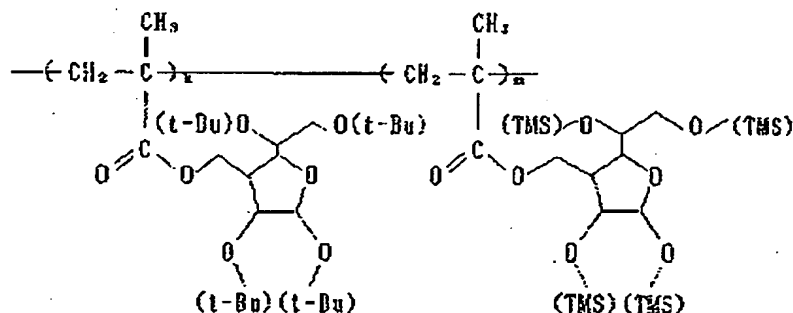
【0062】なお、上記のグルコフラノースから誘導された基を分子中に有する主剤樹脂は、光酸発生剤を使用しなくても放射線露光によりポジ型レジストパターンを形成することができることが分かった。例えば、下式の構造を有する樹脂(重量平均分子量=20,000、式中のk:m=1:1)

【0063】

【化35】



又は



(これらの式中の TMSはトリメチルシリル基 ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) を表し、

t-Buは t-ブチル基 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$) を表す)

【0064】を、光酸発生剤を添加せずにメチルイソブチルケトンに溶解して7%溶液とし、この溶液を、熱硬化させたノボラックレジスト(膜厚1.8 μm)を予めコートしたシリコンウェハ上に回転塗布し、100℃でバークして0.3 μm 厚とした上で、このレジスト膜をArFエキシマレーザー光で露光し、130℃で減圧下に1分間バークしてから純水で現像すると、0.45 μm

※ μm のライン・アンド・スペースパターンを解像することができた。なお、この時の照射線量のしきいエネルギー E_{th} は5.2 J/cm²であった。

【0065】もう一つの側面において、本発明のレジスト組成物の主剤樹脂は、繰返し単位の一つとして、次式

【0066】

【化36】

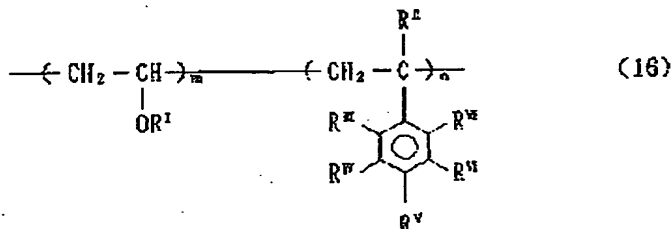
(4)

【0067】(この式のR'は酸により脱離する基である)で表される、水酸基を保護したビニルアルコールから誘導された繰返し単位を含む共重合体である。R'で

表される酸により脱離する基は、グルコフラノース誘導基を有する樹脂の説明において先に言及したように、例えばt-ブチル基、t-アミル基、 α 、 α -ジメチルベ

ンジル基、トリメチルシリル基、テトラヒドロピラン基等でよいが、酸により脱離する基はこれらに限定されるものではない。

【0068】上記の式(4)で表されるビニルアルコールエーテル繰返し単位とともに本発明のレジスト材料の主剤樹脂を構成することができる別の繰返し単位は、この式(4)の繰返し単位と共重合体を作ることが可能な*



【0070】(この式の R^I は、水素、炭素数1~12のアルキル基、ハロゲン、又はハロゲン化アルキル基であり、 $\text{R}^{II} \sim \text{R}^{IV}$ は水素、炭素数1~12のアルキル基、ハロゲン、ハロゲン化アルキル基、又は炭素数が1~9であって且つケイ素を含む基であり、 m, n は正

* どのような単位であっても差し支えない。本発明のビニルアルコールエーテル繰返し単位を含む共重合体の例を挙げると、下式で表される、スチレン又はその誘導体に由来する繰返し単位との共重合体、

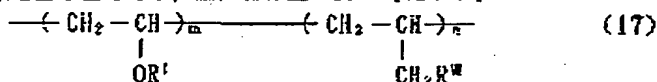
【0069】

【化37】

※の整数である)、あるいは下式で表される、炭素数が1~9であって且つ少なくとも1個のケイ素原子を含む基を有する繰返し単位との共重合体、

【0071】

【化38】

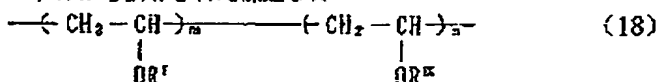


【0072】(この式の R^{II} は炭素数が1~9であり、且つ少なくとも1個のケイ素原子を含む基であり、 m, n は正の整数である)、あるいは次式で表される、ビニル基と置換シリル基とのエーテルから誘導された繰返し*

★単位との共重合体、

【0073】

【化39】

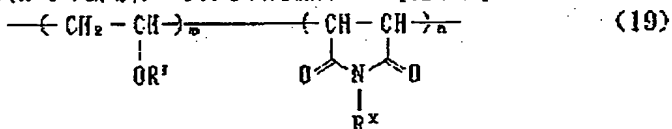


【0074】(この式の R^{II} は炭素数1~9の置換シリル基であり、 m, n は正の整数である)、あるいは次式で示される、マレイミド又はその誘導体から得られた繰

☆返し単位との共重合体、

【0075】

【化40】



【0076】(この式の R^I は、水素、 R^I 、 R^{II} 又は R^{III} であり、 m, n は正の整数である)等である。

【0077】これらの共重合体のうちで、式(16)のスチレン又はその誘導体との共重合体は、その分子中に芳香族環を有するためエッチング耐性の良好な樹脂となる。従って、この樹脂を含むレジスト組成物は優れたエッチング耐性を付与される。

【0078】式(17)で表される共重合体は、分子中にケイ素原子を有するので、この共重合体樹脂を含むレジスト組成物は酸素プラズマ耐性が良好となり、従って2層レジスト法の上層レジストとして有利に使用することができる。

【0079】式(18)で表される共重合体は、 R^{II} の置換シリル基が酸素原子と結合して $\text{Si}-\text{O}$ 結合を形成しているため、露光により光酸発生剤から生じた酸の作用を受けると当該置換シリル基が脱離して酸素原子が結合し、すなわち $-\text{OR}^{II}$ が $-\text{OH}$ に変わることから、露光領域において共重合体の両方の繰返し単位部分とも水溶性となる。従って、この樹脂を含むレジスト組成物は、より感度の良好なものとなる。

【0080】式(19)で示されるマレイミド又はその誘導体との共重合体は、式(19)の R^X が R^I の場合、すなわち酸により脱離する基である場合、露光で発生した酸により R^X-N 結合が $\text{H}-\text{N}$ 結合となって極性

が高くなり、水溶性を促進する。従って、この樹脂を含むレジスト組成物の感度がより良好になる。この場合、更に、 R^* （すなわち R^1 ）が、例えばトリメチルシリル基のようにケイ素を含む基であれば、未露光部のレジスト中にはケイ素がそのまま残置するためこの領域のレジストは酸素プラズマ耐性となり、すなわち酸素プラズマでのレジスト膜のドライエッチングが可能になる。また、この、 R^* が R^1 の場合には、レジスト組成物は2層レジスト法の上層レジストとしても有効である。

【0081】式(19)の R^* が R^{11} の場合、すなわちケイ素を含む基である場合には、酸素プラズマ耐性の樹脂となり、この樹脂を含むレジスト組成物は2層レジスト法の上層レジストとして有用である。

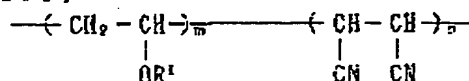
【0082】式(19)の R^* が R^{12} の場合、すなわち置換シリル基である場合、先に説明したように酸で R^{12} 基が脱離して共重合体の両方の繰返し単位とも水溶性となるため、この樹脂を含むレジスト組成物の感度がより良好になる。

【0083】式(19)において、 R^* は水素(H)であってもよい。この場合には、 R^* が水素であるマレイミドから得られる繰返し単位は極性が高く、現像時の露光部と未露光部との溶解度差を適当なものにするために、ビニルエーテル単位は共重合体分子中の全繰返し単位の70%以上(式(19)の m/n 比が70/30以上)であるのが好ましい。

【0084】このほかに、水酸基を保護したビニルアルコールから誘導された繰返し単位を含む共重合体は、例えば、下式で表されるフマロニトリルとの共重合体

【0085】

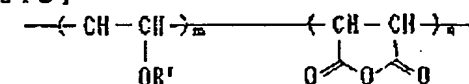
【化41】



【0086】(式中の m 、 n は正の整数である)や、あるいは下式で示される無水フマル酸との共重合体

【0087】

【化42】



【0088】(式中の m 、 n は正の整数である)であっ

てもよい。

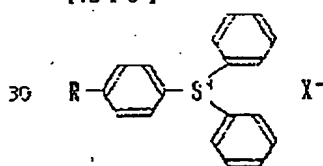
【0089】以上説明した、水酸基を保護したビニルアルコールから誘導された繰返し単位を含む樹脂の重畳平均分子量は、10万を超えると脱離後も水溶性にならない場合があることから、10万以下であるのが好ましい。重畳平均分子量の好ましい範囲は、2,000~30,000である。また、これらの樹脂では、式(4)で表される繰返し単位の割合は、全繰返し単位のうちの50モル%以上、好ましくは80%以上を占めることができる。一般に、この割合が50%未満では脱離後も水溶性にならない。但し、式(19)で表される樹脂において R^* が水素の場合には、全繰返し単位のうちのビニルアルコールから誘導された繰返し単位の割合は、先に説明したように70%以上であるのが好ましい。

【0090】本発明のレジスト組成物で使用される上記の樹脂はいずれも、適当な出発物質を使用して、通常の有機合成の手法により容易に調製することができる。従って、これらの樹脂の調製の仕方は、この明細書において詳しく説明するに及ばない。なお、下記の実施例は、そのような合成手法のいくつかの例を示している。

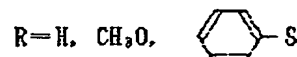
【0091】本発明のレジスト組成物が含有する光酸発生剤は、化学増幅型レジスト組成物において普通に用いられているいずれの光酸発生剤でもよい。好適な光酸発生剤の例を挙げると、次式で示されるスルホニウム塩類。

【0092】

【化43】



この式の $\text{X}=\text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{SbF}_6, \text{CF}_3\text{SO}_3$



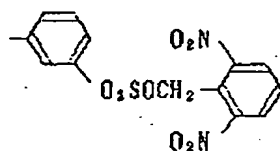
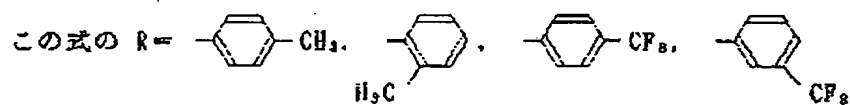
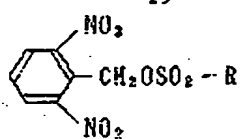
【0093】下式で示されるスルホン酸エステル類、

【0094】

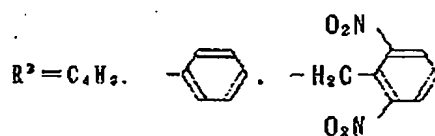
【化44】

29

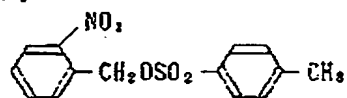
30



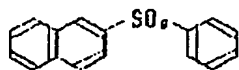
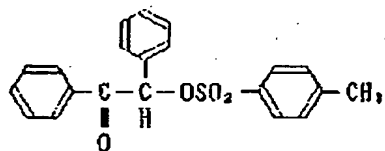
この式の R¹ = H, CH₃



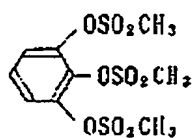
[0095]
[化45]



30



40



[0096] 次式で示されるヨードニウム塩類

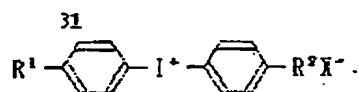
[0097]

[化46]

(17)

特開平9-50126

32



この式の $X = \text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{SbF}_6, \text{CF}_3\text{SO}_3$

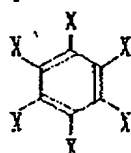
$R^1, R^2 = \text{H}, \text{CH}_3\text{O}, \text{C}_6\text{H}_5$

(R^1 と R^2 は同一であっても異っていてもよい)

【0098】次式で示されるハロゲン化合物、

【0099】

【化47】



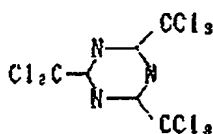
この式の $X = \text{Br}, \text{Cl}$

* 【0100】あるいは、下式で示される各種化合物等で

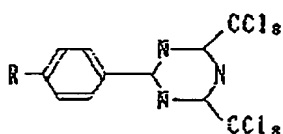
19 ある。

【0101】

【化48】

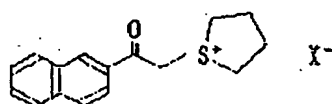
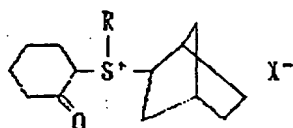
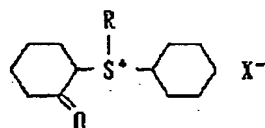


20



この式の $R = \text{H}, \text{Cl}, \text{CH}_3\text{O}$

30
*

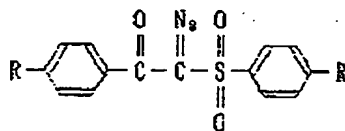
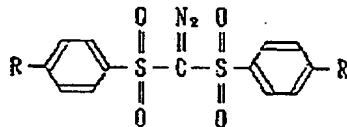
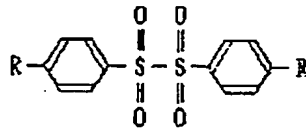


これらの式の $X = \text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{SbF}_6, \text{CF}_3\text{SO}_3$

$R = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_7, \text{C}_{10}\text{H}_8$

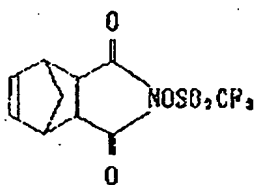
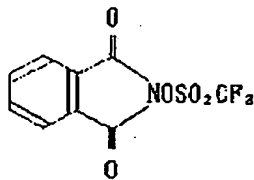
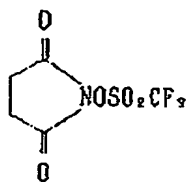
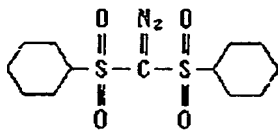
【0102】

* * 【化49】

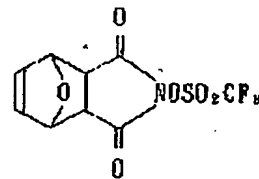
これらの式の R=H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉

【0103】

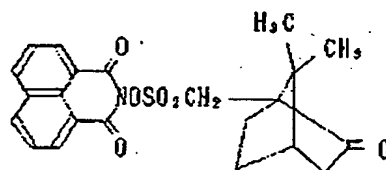
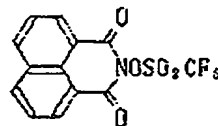
【化50】



29



30



【0105】本発明のレジスト組成物は、一般に、主剤樹脂の0.1~20重量%の光酸発生剤を含有する。光酸発生剤が0.1重量%より少ないと剥離を起こすのに非実用的な露光量が必要であり、20重量%より多いと酸発生剤が主剤樹脂と十分混合せず析出する。光酸発生剤の好ましい含有量は主剤樹脂の1~15重量%の範囲内である。

【0106】本発明のレジスト組成物を使用してレジストパターンを形成する方法は、レジスト組成物の溶液を被処理基板上に塗布し、形成したレジスト膜のプリベーク後、当該レジスト膜を放射線に選択的に露光して所望パターンの潜像を形成し、次いでこのレジスト膜を露光後ベークし、そして上記の潜像を現像することを含む方

【0104】

【化51】

法である。

【0107】次に、この方法をより具体的に説明する。まず、本発明のレジスト組成物の溶液を被処理基板上に塗布する。ここで使用する被処理基板は、半導体装置及びその他の電子装置において通常用いられているいかなる基板であってもよく、具体的には、シリコン基板、あるいは表面に酸化膜、ポリシリコン膜、窒化膜、アルミニウム膜等を設けた基板を挙げることができる。これらの基板は、既に回路が作りこまれていても、あるいは作りこまれていなくてもよい。これらの基板は、場合によ

っては、レジストとの密着性を更に向上させるために、例えばヘキサメチルジシラザン（HMDS）などのような密着促進剤で前処理しておくことが好ましい。また、上記のように2層レジスト法でケイ素含有重合体を主剤樹脂として含む本発明のレジスト組成物を使用する場合の被処理基板とは、前述の基板の上に、ケイ素原子を含有せず、且つ、本発明のレジスト材料を上層レジストとしてその上に塗布したときに溶けてこれと混合することのないような、例えば熱硬化させたノボラックレジストの層を形成させたものを指す。

【0108】レジスト溶液の塗布は、スピンコート、ディップコート、ローラコートなどのような通常の塗布装置を使用して行うことができる。形成するレジスト膜の膜厚は、そのレジスト膜の用途などのファクタに応じて広く変更し得るとは言うものの、通常約0.3～2.0μmの範囲である。

【0109】次いで、形成したレジスト膜を、これに放射線を選択的に露光する前に、約60～150℃、好ましくは60～100℃の温度で、約60～180秒間にわたってプリベークする。このプリベークには、例えば、ホットプレートのような加熱手段を用いることができる。

【0110】また、もしもレジスト膜の上に更にトップコート膜（保護膜）を施すような場合には、例えば、オレフィン樹脂の溶液をスピンコート法によりレジスト膜上に塗布し、100℃前後の温度でベークを行うことによって、トップコート膜を形成することができる。

【0111】レジスト膜のプリベーク後、そのレジスト膜を常用の露光装置で放射線を選択的に露光する。適当な露光装置は、市販の紫外線（遠紫外線・真空紫外線）露光装置、X線露光装置、電子ビーム露光装置、エキシマステップ、その他である。露光条件は、その都度、適当な条件を選択することができる。

【0112】次いで、露光後のレジスト膜を、露光後ベーク（post exposure bake（PEB））する。この露光後ベークによって、酸を触媒とした保護基の脱離反応を促進させるとともに、脱離した保護基を気化させて除去する。この露光後ベークは、先のプリベークと同様に進行することができる。例えば、ベーク温度は約60～150℃、好ましくは約100～150℃である。なお、ト

ップコート膜を併用している場合には、この露光後ベークの後且つ現像の前に、例えば、有機溶剤によってそれを剝離除去する。

【0113】露光後ベークの完了後、先の露光工程において形成した潜像を、水を現像液として現像する。現像時間は、特に限定されるものではないが、一般には約1～5分、好ましくは約1～3分である。

【0114】本発明のレジスト組成物は、放射線露光後に、上述のように水で簡単に現像することができる。とは言え、本発明のレジスト組成物は水でのみ現像が可能なのではない。このレジスト組成物は、例えば、水とアルコール（好ましくは炭素数1～5のアルコール）との混合物を使用することができ、あるいは従来の化学増幅型レジストの場合のように有機アルカリ水溶液の如き水性アルカリ溶液や、更には水性アルカリ溶液にアルコール（好ましくは炭素数1～5のアルコール）を混合したものなどを使用してもよい。これらの水以外の現像液を用いた場合には、水だけを用いた場合に比べて露光部の樹脂の溶解性が上昇して、そのためレジストの感度が上昇することがある。従って、環境管理上許される場合には、水のほかにこれらの有機薬品を併用することが有利なことがある。

【0115】本発明のレジスト組成物は、主剤樹脂がケイ素原子を含む置換基を有しており、且つこの置換基が当該ケイ素原子を介して酸素と結合している場合には、すなわち例えばトリメチルシリル基の如き置換基が酸素に結合している場合には、露光部では光酸発生剤から生じた酸の作用を受けてこの置換基が脱離し、未露光部にはこのケイ素を含んだ置換基がそのまま残り、この領域だけが酸素プラズマ耐性を持つことになるため、これを利用して酸素プラズマでのレジスト膜のドライ現像（ドライエッチング）が可能となる。すなわち、この場合には、現像液を用いることなく、気相での現像が可能となる。

【0116】現像の結果、露光領域のレジスト膜が除去されて所望のレジストパターンが形成される。現像のために有機アルカリ水溶液やアルコール水溶液等を用いた場合には、現像後にレジストパターンを純水でリンスしてから乾燥させる。水での現像を行った場合、また酸素プラズマでのドライ現像を行った場合には、現像後のレジストパターンのリンスは不要である。

【0117】

【実施例】次に、実施例により本発明を更に説明する。なお、これらの実施例はほんの一例であって、本発明を限定するものでないことは言うまでもない。

【0118】（実施例1）1、2：5、6-ジ-0-イソプロピリデン-α-D-グルコフラノース（DIPGLF）を5倍量の脱水したテトラヒドロフラン（THF）に溶かし、DIPGLFの1.1倍モルのn-ブチルリチウムのヘキサン溶液を室温で滴下した。反応系が

37

完全に室温に戻った後、蒸留精製したメタクリロイルクロリドを、DIPGLFの1.1倍モル滴下し、反応系が完全に室温に戻ってから70℃で2時間加熱還流させた。その後反応系にTHFと等量の水を加え、油層（THF層）を分離し、そして水層をジエチルエーテルで2回抽出して抽出液を先の油層と合わせて飽和食塩水で洗い、ばう硝で乾燥し、油層を濃縮した。これを過剰の重合禁止剤（ハイドロキノン）存在下で減圧蒸留し、3-O-メタクリロイル-1,2:5,6-ジ-O-イソプロピリデン- α -D-グルコフラノース（DIPGLFMA）を43%の収率で得た。

【0119】3-O-メタクリロイル- α -D-グルコフラノースとトリメチルシリル酢酸を1:5のモル比で混合して無水トルエン溶液（5倍量）とした。これに室温でトリエチルアミンをトリメチルシリル酢酸の1.2倍量添加し、100℃に加熱しながら2時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を大量のNa₂CO₃水溶液で洗い、油層（トルエン層）を分離し、そして水層をトルエンで2回抽出して抽出液を先の油層と合わせて飽和食塩

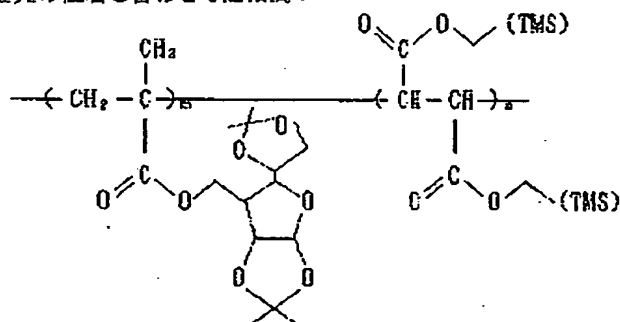
38

*塩水で洗い、ばう硝で乾燥し、油層を濃縮した。これを過剰の重合禁止剤（ハイドロキノン）存在下で減圧蒸留し、1,2,5,6-テトラトリメチルシリル-3-メタクリロイルグルコフラノース（TTMSGLFMA）を40%の収率で得た。

【0120】先に調製したDIPGLFMAとTTMSGLFMAを1:4のモル比で混合し、5モル/リットルのトルエン溶液とした。これに全モル量の1モル%の α , α -アゾビスイソプロピロニトリル（AIBN）を加え、80℃で8時間攪拌した。その後この溶液を大量のメタノール中に投入し、沈殿してきたポリマーをろ別、乾燥し、下式で表されるDIPGLFMA-TTMSGLFMA重合体を収率66%で得た。この重合体の重合平均分子重（Mw）は21,000、共重合比m:n=1:4であった。なお、下式中のTMSはトリメチルシリル基（-Si(CH₃)₃）を表す（以下同様）。

【0121】

【化52】



【0122】（実施例2）実施例1で得た重合体に10%の光酸発生剤トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート（TPSSbF₆）を混ぜ、7%のメチルイソブチルケトン（MIBK）溶液とした。この溶液を、熱硬化させたノボラックレジスト（膜厚2.0 μ m）を予めコートしたシリコンウェハー上に回転塗布し、100℃でベークして0.3 μ m厚とした。こうして形成した上層レジスト膜をNA=0.45のKrFエキシマレーザーステッパーを用いて露光し、130℃で1分間ベークしてから、純水で1分間現像して、0.40 μ mのライン・アンド・スペースパターンを形成した。この時の照射線量のしきいエネルギーE_{th}は34mJ/cm²であった。

【0123】（実施例3）実施例2で得られた上層レジストパターンをマスクにして、酸素リアクティブイオンエッチング（O₂RIE）で下層レジストをエッチングした。パターンが2.0 μ mの下層に転写でき、アスペクト比約5の2層ボシレジストパターンが形成できた。この時、上層の減膜量は約300Åで、下層材との選択比は約6.7倍だった。

【0124】（実施例4）実施例2における純水の代わりに2.38%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド（TMAH）で1分間現像しても、やはり0.40 μ mのライン・アンド・スペースパターンを解像した。

【0125】（実施例5）実施例2で上層を水で現像せず、O₂RIEによって上層と下層の両方を続けてパターンニングしたところ、0.50 μ mのライン・アンド・スペースパターンが得られ、アスペクト比約5の2層ボシレジストパターンが形成できた。

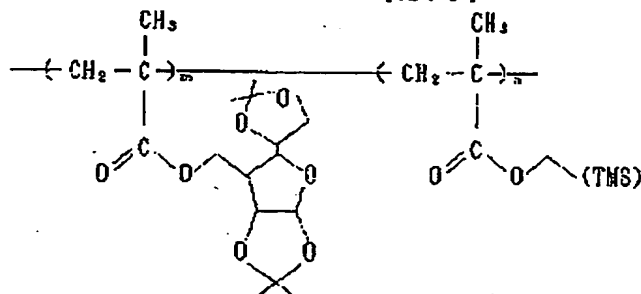
【0126】（実施例6）実施例1で得られたDIPGLFMAとトリメチルシリルメチルメタクリレート（TMSMMA）を1:4のモル比で混合して5モル/リットルのトルエン溶液とした。これに全モル量の1モル%のAIBNを加えて、80℃で8時間攪拌した。その後この溶液を大量のメタノール中に投入し、沈殿してきたポリマーをろ別、乾燥し、下式で表されるDIPGLFMA-TMSMMA重合体を収率53%で得た。この重合体の重合平均分子重（Mw）は27,000、共重合比m:n=1:4であった。

[0127]

39

* * [化53]

40



【0128】(実施例7) 実施例6で得た重合体に10%の光酸発生剤トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートを混ぜ、7%のMIBK溶液とした。この溶液を、熱硬化させたノボラックレジスト(膜厚2.0 μ m)を予めコートしたシリコンウェハ上に回転塗布し、100℃でベークして0.3 μ m厚とした。このように形成した上層レジスト膜をNA=0.45のKrFエキシマレーザーステッパを用いて露光し、130℃で1分間ベークしてから、純水で1分間現像して、0.40 μ mのライン・アンド・スペースパターンを形成した。この場合の照射線量のしきいエネルギー E_0 は33mJ/cm²であった。

【0129】(実施例8) 実施例7で得られた上層レジストパターンをマスクにして、O₂RIEで下層レジストをエッチングした。パターンが2.0 μ mの下層に転写でき、アスペクト比約5の2層ボジレジストパターンが形成できた。この時、上層の減膜量は約600Åで、下層材との選択比は約30倍だった。

【0130】(実施例9) 実施例7における純水の代わりに2.38%のTMAHで1分間現像しても、やはり0.40 μ mのライン・アンド・スペースパターンを解像した。

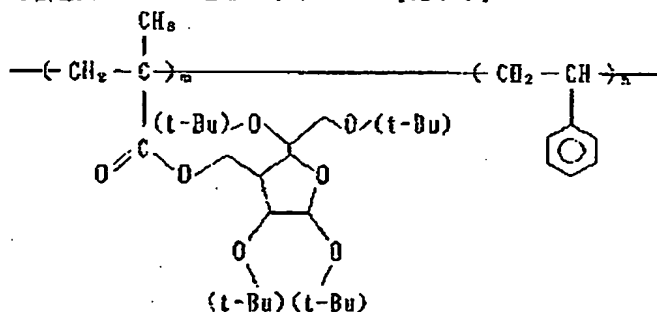
【0131】(実施例10) 3-O-メタクリロイル- α -D-グルコフラノースと酢酸t-ブチルを1:5の※

※モル比で混合し、無水トルエン溶液(5倍量)とした。この溶液に室温で酢酸t-ブチルの1.2倍量のトリエチルアミンを添加し、100℃に加熱しながら2時間撹拌した。反応終了後、反応混合物を大量のNa₂CO₃水溶液で洗い、油層(トルエン層)を分離し、そして水層をトルエンで2回抽出して抽出液を先の油層と合わせて飽和食塩水で洗い、ほう硝で乾燥し、油層を濃縮した。これを過剰の重合禁止剤(ハイドロキノン)存在下で減圧蒸留し、1,2,5,6-テトラ-*t*-ブチル-3-メタクリロイル- α -D-グルコフラノース(TTBUGLFMA)を54%の収率で得た。

【0132】こうして調製したTTBUGLFMAと実施例1で調製したTTMSGLFMAを1:4のモル比で混合し、5モル/リットルのトルエン溶液とした。これに全モル量の1モル%のAIBNを加え、80℃で8時間撹拌した。その後この溶液を大量のメタノール中に投入し、沈殿してきたポリマーをろ別、乾燥し、下式で表されるTTBUGLFMA-TTMSGLFMA重合体を収率48%で得た。この重合体の重合平均分子量(Mw)は20,000。共重合比m:n=1:4であった。なお、下式中のt-Buはt-ブチル基(-C(CH₃)₃)を表す(以下同様)。

[0133]

[化54]



【0134】(実施例11) 実施例10で得た重合体に10%の光酸発生剤トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートを混ぜ、7%のMIBK溶液とした。この溶液を、熱硬化させたノボラックレジスト(膜厚2.0 μ m)を予めコートしたシリコンウェハ上に

回転塗布し、100℃でベークして0.3 μ m厚とした。こうして形成した上層レジスト膜をNA=0.45のKrFエキシマレーザーステッパを用いて露光し、130℃で1分間ベークしてから、純水で1分間現像して、0.40 μ mのライン・アンド・スペースパターン

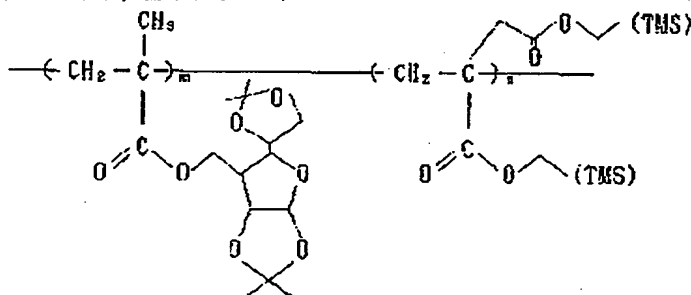
41

を形成した。この時の照射露量のしきいエネルギー E_{th} は $18\text{mJ}/\text{cm}^2$ であった。

【0135】(実施例12) 実施例11で得られた上層レジストパターンをマスクにして、 O_2 RIEで下層レジストをエッチングした。パターンが $2.0\mu\text{m}$ の下層に転写でき、アスペクト比約5の2層ボジレジストパターンが形成できた。この時、上層の減膜量は約 $300\text{\AA}$ で、下層材との選択比は約6.7倍だった。

【0136】(実施例13) 実施例11における純水の代わりに2.38%のTMAHで1分間現像しても、やはり $0.40\mu\text{m}$ のライン・アンド・スペースパターンを解像した。

【0137】(実施例14) 実施例11で上層を水で現像せず、 O_2 RIEによって上層と下層の両方を続けてパターンニングしたところ、 $0.50\mu\text{m}$ のライン・アン*



【0140】(実施例16) 実施例15で得た重合体に10%の光酸発生剤トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートを混ぜ、7%のMIBK溶液とした。この溶液を、熱硬化させたノボラックレジスト(膜厚 $1.8\mu\text{m}$)を予めコートしたシリコンウェハー上に回転塗布し、 100°C でベークして $0.3\mu\text{m}$ 厚とした。このように形成した上層レジスト膜を $\text{NA}=0.45$ のKrFエキシマレーザーステッパーを使って露光し、 130°C で1分間ベークし、純水で1分間現像して、 $0.40\mu\text{m}$ のライン・アンド・スペースパターンを形成した。この場合の照射露量のしきいエネルギー E_{th} は $14\text{mJ}/\text{cm}^2$ であった。

【0141】(実施例17) 実施例16で得られた上層レジストパターンをマスクにして、 O_2 RIEで下層レジストをエッチングした。パターンが $1.8\mu\text{m}$ の下層に転写でき、アスペクト比約5の2層ボジレジストパターンが形成できた。この時、上層の減膜量は約 $500\text{\AA}$

42

*ド・スペースパターンが得られ、アスペクト比約5の2層ボジレジストパターンが形成できた。

【0138】(実施例15) 実施例1で調製したDIPGLFMAとビストリメチルシリルメチルイタコネート(TMSMI)を1:2のモル比で混合して5モル/リットルのトルエン溶液とした。これに全モル量の1モル%のAIBNを加えて、 80°C で8時間攪拌した。その後この溶液を大量のメタノール中に投入し、沈殿してきたポリマーをろ別、乾燥し、下式で表されるDIPGLFMA-TMSMI重合体を収率40%で得た。この重合体の重量平均分子量(Mw)は15,000、共重合比 $m:n=1:2$ であった。

【0139】

【化55】

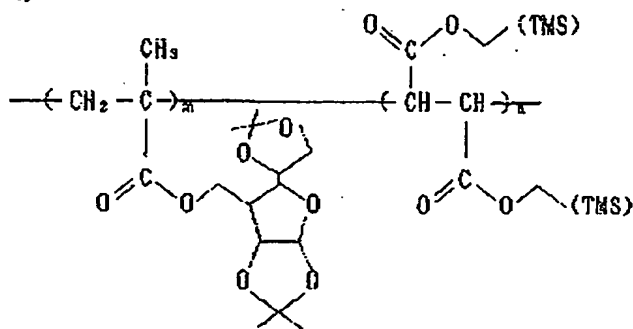
で、下層材との選択比は約3.6倍だった。

【0142】(実施例18) 実施例16における純水の代わりに2.38%のTMAHで1分間現像しても、やはり $0.40\mu\text{m}$ のライン・アンド・スペースパターンを解像した。

【0143】(実施例19) 実施例1で調製したDIPGLFMAとビストリメチルシリルメチルマレート(TMSMF)を1:2のモル比で混合して5モル/リットルのトルエン溶液とした。この溶液に全モル量の1モル%のAIBNを加えて、 80°C で8時間攪拌した。その後この溶液を大量のメタノール中に投入し、沈殿してきたポリマーをろ別、乾燥し、下式で表されるDIPGLFMA-TMSMF重合体を収率32%で得た。この重合体の重量平均分子量(Mw)は11,000、共重合比 $m:n=1:2$ であった。

【0144】

【化56】



【0145】(実施例20) 実施例19で得た重合体に10%の光酸発生剤トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートを混ぜ、7%のMIBK溶液とした。この溶液を、熱硬化させたノボラックレジスト(膜厚1.8 μ m)を予めコートしたシリコンウェハ上に回転塗布し、100℃でベークして0.3 μ m厚とした。このように形成した上層レジスト膜をNA=0.45のKrFエキシマレーザーステッパを使って露光し、130℃で1分間ベークしてから、純水で1分間現像して、0.40 μ mのライン・アンド・スペースパターンを形成した。この場合の照射線量のしきいエネルギー E_{th} は13mJ/cm²であった。

【0146】(実施例21) 実施例20で得られた上層レジストパターンをマスクにして、O₂RIEで下層レジストをエッチングした。パターンが1.8 μ mの下層に転写でき、アスペクト比約5の2層ボシレレジストパターンが形成できた。この時、上層の膜厚は約500Å*

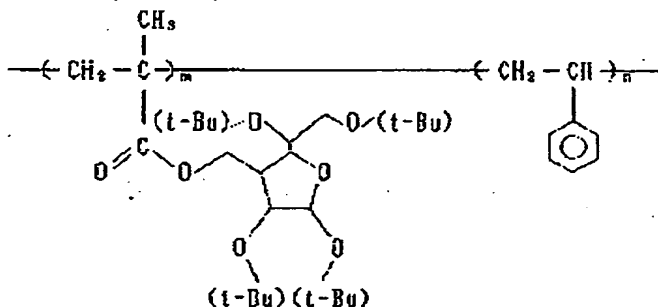
*で、下層材との選択比は約36倍だった。

【0147】(実施例22) 実施例20における純水の代わりに2.38%のTMAHで1分間現像しても、やはり0.40 μ mのライン・アンド・スペースパターンを解像した。

【0148】(実施例23) 実施例1で調製したDIPGLFMAとスチレンを1:4のモル比で混合して5モル/リットルのトルエン溶液とした。これに全モル量の1モル%のAIBNを加えて、80℃で8時間撹拌した。その後この溶液を大量のメタノール中に投入し、沈殿してきたポリマーをろ別、乾燥し、下式で表されるDIPGLFMA-スチレン重合体を収率32%で得た。この重合体の重量平均分子量(M_w)は26,000、共重合比m:n=1:4であった。

【0149】

【化57】



【0150】(実施例24) 実施例23で得た重合体に10%の光酸発生剤トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートを混ぜ、12%のシクロヘキサノン溶液とした。この溶液を、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)で前処理したシリコン基板上に回転塗布し、100℃でベークして0.8 μ m厚とした。このように形成したレジスト膜をNA=0.45のKrFエキシマレーザーステッパを用いて露光し、130℃で1分間ベークしてから、純水で1分間現像して、0.40 μ mのライン・アンド・スペースパターンを形成した。この場合の照射線量のしきいエネルギー E_{th} は38mJ/cm²であった。

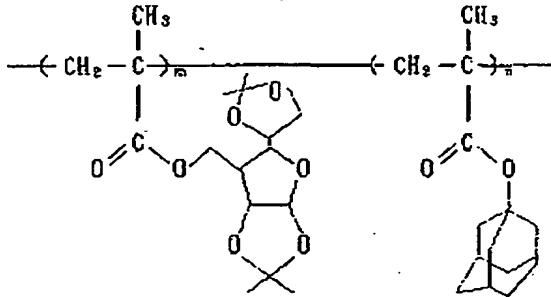
【0151】(実施例25) 実施例24における純水の代わりに2.38%のTMAHで1分間現像しても、やはり0.40 μ mのライン・アンド・スペースパターンを解像した。

【0152】(実施例26) 実施例1で調製したDIPGLFMAと1-アダマンチルメタクリレートとを1:4のモル比で混合して5モル/リットルのトルエン溶液とした。これに全モル量の1モル%のAIBNを加えて、80℃で8時間撹拌した。その後この溶液を大量のメタノール中に投入し、沈殿してきたポリマーをろ別、乾燥し、下式で表されるDIPGLFMA-1-アダマンチルメタクリレート重合体を収率58%で得た。この重合

体の重量平均分子量(Mw)は15,000、共重合比
m:n=1:4であった。

【0153】

【化58】



【0154】(実施例27) 実施例26で得た重合体に
10%の光酸発生剤トリフェニルスルホニウムヘキサフ
ルオロアンチモネートを混ぜ、12%のシクロヘキサノ
ン溶液とした。この溶液を、HMDSで前処理したシリ*

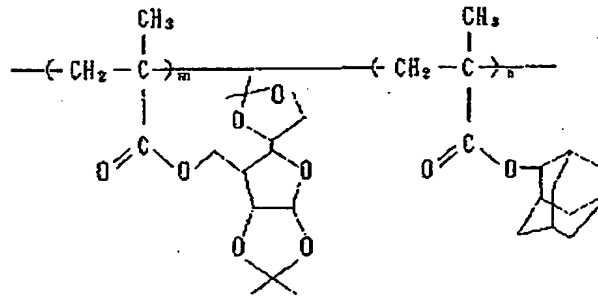
*コンダ板上に回転塗布し、100℃でベークして0.8
μm厚とした。こうして形成したレジスト膜をNA=0.
45のKrFエキシマレーザーステッパーを用いて露光
し、130℃で1分間ベークしてから、純水で1分間現
像して、0.40μmのライン・アンド・スペースパタ
ーンを形成した。この場合の照射線量のしきいエネルギ
ーE_{th}は43mJ/cm²であった。

【0155】(実施例28) 実施例27における純水の
代わりに2.38%のTMAHで1分間現像しても、や
はり0.40μmのライン・アンド・スペースパターン
を解像した。

【0156】(実施例29) 実施例26の1-アダマン
チルメタクリレートにの代りに2-アダマンチルメタク
リレートを使用したことを除いて、実施例26~28を
繰り返した。得られた結果はこれらの例と同様であっ
た。なお、この場合の樹脂は下式で表される。

【0157】

【化59】

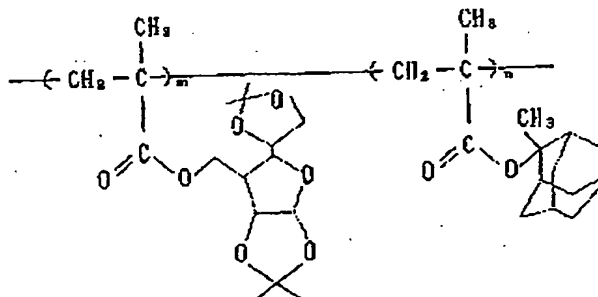


【0158】(実施例30) 実施例26の1-アダマン
チルメタクリレートの代わりに2-メチル-2-アダマ
ンチルメタクリレートを用いた。例27と同一の操作を
して同様の結果を得た。この場合の照射線量のしきいエ※

※エネルギーE_{th}は12mJ/cm²であった。この場合の
樹脂は次式で示される。

【0159】

【化60】

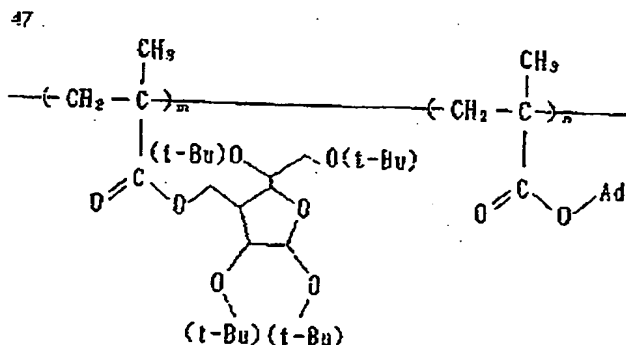


【0160】(実施例31) 実施例10で調製したTT
BUGLFMAと1-アダマンチルメタクリレートを
1:4のモル比で混合して5モル/リットルのトルエン
溶液とした。これに全モル量の1モル%のAIBNを加
えて、80℃で8時間攪拌した。その後この溶液を大量
のメタノール中に投入し、沈殿してきたポリマーをろ

別、乾燥し、下式で表されるTBUDIPGLFMA-
1-アダマンチルメタクリレート重合体を収率55%で
得た。この重合体の重量平均分子量(Mw)は12,0
00、共重合比m:n=1:4であった。

【0161】

【化61】



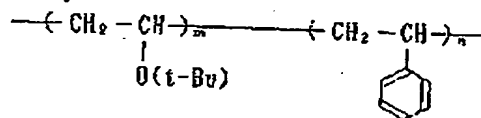
【0162】（実施例32）実施例31で得た重合体に10%の光酸発生剤トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートを混ぜ、12%のシクロヘキサノン溶液とした。この溶液を、HMDSで前処理したシリコン基板上に回転塗布し、100℃でベークして0.8 μm 厚とした。こうして形成したレジスト膜をNA=0.45のKrFエキシマレーザーステッパーを用いて露光し、130℃で1分間ベークしてから、純水で1分間現像して、0.40 μm のライン・アンド・スペースパターンを形成した。この場合の照射線量のしきいエネルギー E_{th} は36 mJ/cm^2 であった。

【0163】（実施例33）実施例32における純水の代わりに2.38%のTMAHで1分間現像しても、やはり0.40 μ mのライン・アンド・スペースパターンを解像した。

【0164】(实施例34)下式

【0165】

【化62】



【0166】で表される、 α -ブチルビニルエーテルとスチレンの組成比(式中の $m:n$ 比)約3:2、重量平均分子重8,000のポリマーに、光酸発生剤であるトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート(TPSSbF₆)をポリマーの10重量%加え、7重量%のシクロヘキサノン溶液とした。この溶液をシリコンウェハー上にスピンコート、100℃で100秒間ブリークして、0.7 μ m厚のレジスト膜とした。これをKrFエキシマーレーザー(NA=0.45)で露光し、露光1分後に100℃で60秒間ベークした。次いでレジスト膜を純水で1分間現像したところ、0.40 μ mのライン・アンド・スペースパターンを解像できた。照射線量のしきいエネルギー $E_{th}=68$ mJ/cm²であった。

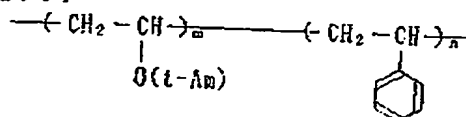
【0167】(実施例35) 実施例34で露光し、ベークしたレジスト膜を、純水の代わりに2:38%TMAHで1分間現像しても、やはり0.40 μ mのライン・

アンド・スペースボタンを壓像した。

【0168】(实施例36)下式

【0169】

【化63】



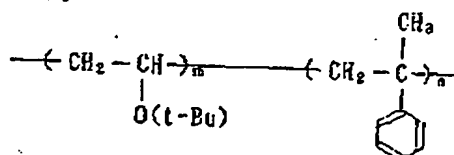
20 【0170】(この式中の t -Amは t -アミル基($-C(CH_3)_2$ 、 $-C_2H_5$)を表す(以下において同じ))で表される、 t -アミルビニルエーテルとスチレンの組成比(式中の $m:n$ 比)約3:2、重畳平均分子量8,500のポリマーに、光重合剤TPSSbF₆をポリマーの10重量%に加え、7重量%のシクロヘキサノン溶液とした。この溶液をシリコンウェハー上にスピンドットし、ブリークして、0.7 μ m厚のレジスト膜とした。これをKrFエキシマレーザー($NA=0.45$)で露光し、露光1分後に100℃で60秒間ベークした。次いでレジスト膜を純水で1分間現像したところ、0.4 μ mのライン・アンド・スペースパターンを解像できた。照射線量のしきいエネルギー $E_{th}=78$ mJ/cm²であった。

【0171】（実施例37）実施例36で露光し、ベークしたレジスト膜を、純水の代わりに2.38% TMAHで1分間現像しても、やはり0.4 μm のライン・アンド・スペースパターンを解像した。

【0172】(实施例38)下式

[0173]

【化64】



【0174】で表される、 α -ブチルビニルエーテルと
 α -メチルスチレンの組成比(式中の $m:n$ 比)約3:
2、重畳平均分子量6,000のポリマーに、光酸発生
剤であるTPSSbF₃をポリマーの5重量%加え、1

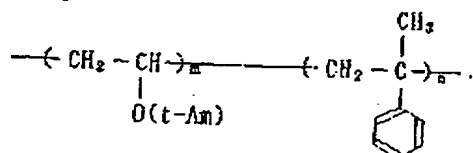
5重量%のシクロヘキサノン溶液とした。この溶液をシリコンウェハー上にスピンコートし、プリベークして、0.3 μm厚のレジスト膜とした。これをKrFエキシマーレーザー (NA=0.45) で露光し、露光1分後に100℃で60秒間ベークした。次いでレジスト膜を純水で1分間現像したところ、0.4 μmのライン・アンド・スペースパターンを解像できた。照射線量のしきいエネルギー $E_{th}=68 \text{ mJ/cm}^2$ であった。

【0175】(実施例39) 実施例38で露光し、ベークしたレジスト膜を、純水の代わりに2.38% TMAHで1分間現像しても、やはり0.4 μmのライン・アンド・スペースパターンを解像した。

【0176】(実施例40) 下式

【0177】

【化65】



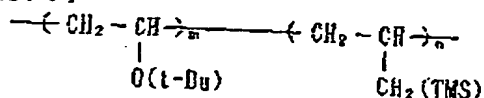
【0178】で表される、*t*-アミルビニルエーテルと α -メチルスチレンの組成比(式中の $m:n$ 比)約3:2、重量平均分子量5,000のポリマーに、光酸発生剤であるTPSSbF₆をポリマーの5重量%加え、15重量%のシクロヘキサノン溶液とした。この溶液をシリコンウェハー上にスピンコートし、プリベークして、0.3 μm厚のレジスト膜とした。これをKrFエキシマーレーザー (NA=0.45) で露光し、露光1分後に100℃で60秒間ベークした。このレジスト膜を純水で1分間現像したところ、0.4 μmのライン・アンド・スペースパターンを解像できた。照射線量のしきいエネルギー $E_{th}=78 \text{ mJ/cm}^2$ であった。

【0179】(実施例41) 実施例40で露光し、ベークしたレジスト膜を、純水の代わりに2.38% TMAHで1分間現像しても、やはり0.4 μmのライン・アンド・スペースパターンを解像した。

【0180】(実施例42) 下式

【0181】

【化66】



【0182】で表される、*t*-ブチルビニルエーテルとアリルトリメチルシランの組成比(式中の $m:n$ 比)約3:2、重量平均分子量10,000のポリマーに、光酸発生剤であるTPSSbF₆をポリマーの10重量%加え、7重量%のシクロヘキサノン溶液とした。この溶液をシリコンウェハー上にスピンコートし、プリベーク

して、0.3 μm厚のレジスト膜とした。これをKrFエキシマーレーザー (NA=0.45) で露光し、露光1分後に100℃で60秒間ベークした。このレジスト膜を純水で1分間現像したところ、0.4 μmのライン・アンド・スペースパターンを解像できた。照射線量のしきいエネルギー $E_{th}=64 \text{ mJ/cm}^2$ であった。

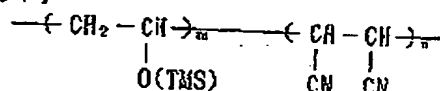
【0183】(実施例43) 実施例42で露光し、ベークしたレジスト膜を、純水の代わりに2.38% TMAHで1分間現像したところ、0.4 μmのライン・アンド・スペースパターンを解像した。

【0184】(実施例44) シリコン基板上にノボラック樹脂レジストを塗布し、200℃で180秒間ベークして、厚さ1.2 μmのレジスト膜を形成した。この上に、実施例41の手順に従って膜厚3,000 Åで*t*-ブチルビニルエーテル-アリルトリメチルシランポリマーのレジストパターンを形成し、そしてこのパターンをマスクにして下層のノボラック樹脂レジストのO₂ RIE処理を行った。上層パターンが下層レジストに転写され、0.4 μmのライン・アンド・スペースで2層レジストパターンが形成できた。

【0185】(実施例45) 下式

【0186】

【化67】



【0187】で表される、トリメチルシリルビニルエーテルとフマロニトリルの組成比(式中の $m:n$ 比)約1:1、重量平均分子量3,500のポリマーに、光酸発生剤であるTPSSbF₆をポリマーの15重量%加え、10重量%のシクロヘキサノン溶液とした。この溶液をシリコンウェハー上にスピンコートし、プリベークして、0.7 μm厚のレジスト膜とした。これをKrFエキシマーレーザー (NA=0.45) で露光し、露光1分後に100℃で60秒間ベークした。このレジスト膜を純水で1分間現像したところ、0.4 μmのライン・アンド・スペースパターンを解像できた。照射線量のしきいエネルギー $E_{th}=82 \text{ mJ/cm}^2$ であった。

【0188】(実施例46) 実施例45で露光し、ベークしたレジスト膜を、純水でなく酸素プラズマでドライ現像したところ、やはり0.4 μmのライン・アンド・スペースパターンを解像できた。この時のプラズマ条件は、平行平板型反応性イオンプラズマエッチャーで300 W、O₂ 流量200 sccm、3 mTorrで5分間であった(以下の実施例において同じ)。

【0189】(実施例47) シリコン基板上にノボラック樹脂レジストを塗布し、200℃で180秒間ベークして、厚さ1.2 μmのレジスト膜を形成した。この上に、実施例45又は46の手順に従って膜厚3,000 Åでトリメチルシリルビニルエーテル-フマロニトリル

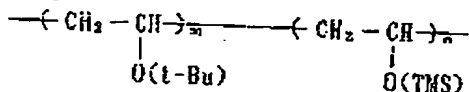
51

ポリマーのレジストパターンを形成し、そしてこのパターンをマスクにして下層のノボラック樹脂レジストのO₂ RIE処理を行った。実施例45又は46のどちらの手順を使用した場合にも、上層パターンが下層レジストに転写され、0.4 μmのライン・アンド・スペースで2層レジストパターンが形成できた。

【0190】(実施例48) 下式

【0191】

【化68】



【0192】で表される、 α -ブチルビニルエーテルとトリメチルシリルビニルエーテルの組成比(式中のm:n比)約1:1、重畳平均分子量8,000のポリマーに、光酸発生剤のTPSSbF₆をポリマーの5重量%加え、15重量%のシクロヘキサノン溶液とした。この溶液をシリコンウェハー上にスピンコートし、プリベークして、0.3 μm厚のレジスト膜とした。これをKrFエキシマレーザー(NA=0.45)で露光し、露光1分後に100℃で60秒間ベークした。このレジスト膜を純水で1分間現像したところ、0.4 μmのライン・アンド・スペースパターンを解像できた。照射線量のしきいエネルギーE_{th}は30 mJ/cm²であった。

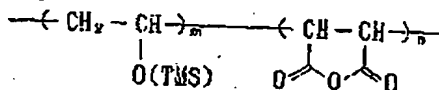
【0193】(実施例49) 実施例48で露光し、ベークしたレジスト膜を、純水でなく酸素プラズマでドライ現像したところ、やはり0.4 μmのライン・アンド・スペースパターンを解像できた。

【0194】(実施例50) シリコン基板上にノボラック樹脂レジストを塗布し、200℃で180秒間ベークして、厚さ1.2 μmのレジスト膜を形成した。この上に、実施例48又は49の手順に従って膜厚3,000 Åで α -ブチルビニルエーテル-トリメチルシリルビニルエーテルポリマーのレジストパターンを形成し、そしてこのパターンをマスクにして下層のノボラック樹脂レジストのO₂ RIE処理を行った。実施例48又は49のどちらの手順を使用した場合にも、上層パターンが下層レジストに転写され、0.4 μmのライン・アンド・スペースで2層レジストパターンが形成できた。

【0195】(実施例51) 下式

【0196】

【化69】



【0197】で表される、トリメチルシリルビニルエーテルと無水フタル酸の組成比(式中のm:n比)約7:3、重畳平均分子量8,300のポリマーに、光酸発生

52

剤であるTPSSbF₆をポリマーの5重量%加え、5重量%のシクロヘキサノン溶液とした。この溶液をシリコンウェハー上にスピンコートし、プリベークして、0.3 μm厚のレジスト膜とした。これをKrFエキシマレーザー(NA=0.45)で露光し、露光1分後に100℃で60秒間ベークした。このレジスト膜を純水で1分間現像したところ、0.4 μmのライン・アンド・スペースパターンを解像できた。照射線量のしきいエネルギーE_{th}は28 mJ/cm²であった。

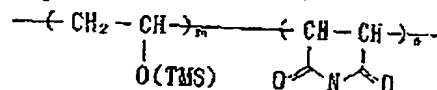
【0198】(実施例52) 実施例51で露光し、ベークしたレジスト膜を、純水でなく酸素プラズマでドライ現像したところ、やはり0.4 μmのライン・アンド・スペースパターンを解像できた。

【0199】(実施例53) シリコン基板上にノボラック樹脂レジストを塗布し、200℃で180秒間ベークして、厚さ1.2 μmのレジスト膜を形成した。この上に、実施例51又は52の手順に従って膜厚3,000 Åでトリメチルシリルビニルエーテル-無水フタル酸ポリマーのレジストパターンを形成し、そしてこのパターンをマスクにして下層のノボラック樹脂レジストのO₂ RIE処理を行った。実施例51又は52のどちらの手順を使用した場合にも、上層パターンが下層レジストに転写され、0.4 μmのライン・アンド・スペースで2層レジストパターンが形成できた。

【0200】(実施例54) 下式

【0201】

【化70】



【0202】で表される、トリメチルシリルビニルエーテルとマレイミドの組成比(式中のm:n比)約7:3、重畳平均分子量7,000のポリマーに、光酸発生剤であるTPSSbF₆をポリマーの5重量%加え、5重量%のシクロヘキサノン溶液とした。この溶液をシリコンウェハー上にスピンコートし、プリベークして、0.3 μm厚のレジスト膜とした。これをKrFエキシマレーザー(NA=0.45)で露光し、露光1分後に100℃で60秒間ベークした。このレジスト膜を純水で1分間現像したところ、0.4 μmのライン・アンド・スペースパターンを解像できた。照射線量のしきいエネルギーE_{th}=24 mJ/cm²であった。

【0203】(実施例55) 実施例54で露光し、ベークしたレジスト膜を、純水でなく酸素プラズマでドライ現像したところ、やはり0.4 μmのライン・アンド・スペースパターンを解像できた。

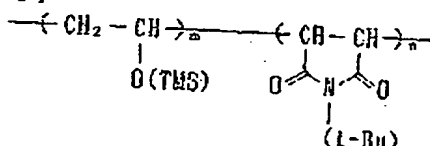
【0204】(実施例56) シリコン基板上にノボラック樹脂レジストを塗布し、200℃で180秒間ベークして、厚さ1.2 μmのレジスト膜を形成した。この上

に、実施例54又は55の手順に従って膜厚3,000Åでトリメチルシリルビニルエーテル-マレイミドポリマーのレジストパターンを形成し、そしてこのパターンをマスクにして下層のノボラック樹脂レジストのO₂ RIE処理を行った。実施例54あるいは55のどちらの手順を使用した場合にも、上層パターンが下層レジストに転写され、0.4μmのライン・アンド・スペースで2層レジストパターンが形成できた。

【0205】(実施例57) 下式

【0206】

【化71】



【0207】で表される、トリメチルシリルビニルエーテルとイソブチルマレイミドの組成比(式中のm:n比)約1:1、重畳平均分子量4,500のポリマーに、光酸発生剤であるTPSSbF₆をポリマーの5重畳%加え、10重畳%のシクロヘキサノン溶液とした。この溶液をシリコンウェハー上にスピンコートし、プリベークして、0.3μm厚のレジスト膜とした。これをKrFエキシマーレーザー(NA=0.45)で露光し、露光1分後に100℃で60秒間ベークした。このレジスト膜を純水で1分間現像したところ、0.4μmのライン・アンド・スペースパターンを解像できた。照射露量のしきいエネルギーE_{th}=18mJ/cm²であった。

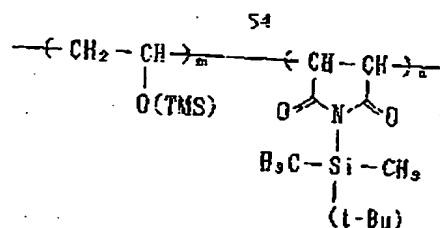
【0208】(実施例58) 実施例57で露光し、ベークしたレジスト膜を、純水でなく酸素プラズマでドライ現像したところ、やはり0.4μmのライン・アンド・スペースパターンを解像できた。

【0209】(実施例59) シリコン基板上にノボラック樹脂レジストを塗布し、200℃で180秒間ベークして、厚さ1.2μmのレジスト膜を形成した。この上に、実施例57又は58の手順に従って膜厚3,000Åでトリメチルシリルビニルエーテル-イソブチルマレイミドポリマーのレジストパターンを形成し、そしてこのパターンをマスクにして下層のノボラック樹脂レジストのO₂ RIE処理を行った。実施例57あるいは58のどちらの手順を使用した場合にも、上層パターンが下層レジストに転写され、0.4μmのライン・アンド・スペースで2層レジストパターンが形成できた。

【0210】(実施例60) 下式

【0211】

【化72】



【0212】で表される、トリメチルシリルビニルエーテルとジメチルイソブチルシリルマレイミドの組成比(式中のm:n比)約1:1、重畳平均分子量10,000のポリマーに、光酸発生剤のTPSSbF₆をポリマーの5重畳%加え、15重畳%のシクロヘキサノン溶液とした。この溶液をシリコンウェハー上にスピンコートし、プリベークして、0.3μm厚のレジスト膜とした。これをKrFエキシマーレーザー(NA=0.45)で露光し、露光1分後に100℃で60秒間ベークした。このレジスト膜を純水で1分間現像したところ、0.4μmのライン・アンド・スペースパターンを解像できた。照射露量のしきいエネルギーE_{th}=20mJ/cm²であった。

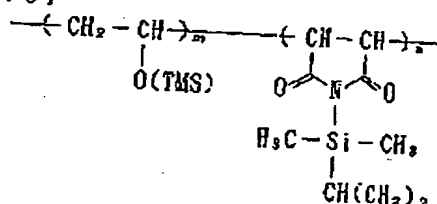
【0213】(実施例61) 実施例60で露光し、ベークしたレジスト膜を、純水でなく酸素プラズマでドライ現像したところ、やはり0.4μmのライン・アンド・スペースパターンを解像できた。

【0214】(実施例62) シリコン基板上にノボラック樹脂レジストを塗布し、200℃で180秒間ベークして、厚さ1.8μmのレジスト膜を形成した。この上に、実施例60又は61の手順に従って膜厚3,000Åでトリメチルシリルビニルエーテル-ジメチルイソブチルシリルマレイミドポリマーのレジストパターンを形成し、このパターンをマスクにして下層のノボラック樹脂レジストのO₂ RIE処理を行った。実施例60又は61のどちらの手順を使用した場合にも、上層パターンが下層レジストに転写され、0.4μmのライン・アンド・スペースで2層レジストパターンが形成できた。

【0215】(実施例63) 下式

【0216】

【化73】



【0217】で表される、トリメチルシリルビニルエーテルとジメチルイソブチルシリルマレイミドの組成比(式中のm:n比)約1:1、重畳平均分子量8,000のポリマーに、光酸発生剤のTPSSbF₆をポリマーの5重畳%加え、15重畳%のシクロヘキサノン溶液とした。この溶液をシリコンウェハー上にスピンコートし、プリベークして、0.3μm厚のレジスト膜とし

た。これをKrFエキシマーレーザー（NA=0.45）で露光し、露光1分後に100℃で60秒間ベークした。このレジスト膜を純水で1分間現像したところ、0.4μmのライン・アンド・スペースパターンを解像できた。照射量のしきいエネルギー E_{th} は18mJ/cm²であった。

【0218】（実施例64）実施例63で露光し、ベークしたレジスト膜を、純水でなく酸素プラズマでドライ現像したところ、やはり0.4μmのライン・アンド・スペースパターンを解像できた。

【0219】（実施例65）シリコン基板上にノボラック樹脂レジストを塗布し、200℃で180秒間ベークして、厚さ1.8μmのレジスト膜を形成した。この上に、実施例63又は64の手順に従って膜厚3,000Åでトリメチルシリルビニルエーテル-ジメチルイソブロリルシリルマレイミドポリマーのレジストパターンを形成し、このパターンをマスクにして下層のノボラック樹脂レジストのO₂RIE処理を行った。実施例63あるいは64のどちらの手順を使用した場合にも、上層パターンが下層レジストに転写され、0.4μmのライン・アンド・スペースで2層レジストパターンが形成でき

た。

【0220】これらの実施例から分かるように、本発明のレジスト組成物から形成したレジスト膜を水で現像する際の解像性は、これまでのところ0.30~0.40μmライン・アンド・スペース程度であり、これは従来の化学増幅型レジストのうちの最も高解像性のものには及ばないものの、実用に供するに十分なものである。

【0221】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のレジスト組成物を使用すれば、人体に対して無害な水を使ってレジストパターンを形成することができる。水で現像可能という本発明のレジスト組成物の特性は、これまでの各種レジスト材料には見られない画期的なものであり、すなわち本発明によれば、有機溶剤や有機アルカリ水溶液のような特殊な現像液を用いずに、作業環境上安全にレジストパターンを現像することができる。そのため、本発明は、半導体装置製造における安全性の向上に大いに貢献することができる。更に、本発明のレジスト組成物を用いれば、現像設備を簡単なものにすることができ、しかもその装置の保守作業も簡単に行うことができるようになる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.